# Best Available Ccpy

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-250440

(43) Date of publication of application: 31.10.1987

(51)Int.Cl.

G03C 1/68 G03C 1/71 7/10

(21)Application number: 61-095195 (71)Applicant: AGENCY OF IND SCIENCE &

**TECHNOL** 

**MURAKAMI SCREEN KK** 

(22)Date of filing: 24.04.1986 (72)Inventor: ICHIMURA KUNIHIRO

YAMAOKA TSUGIO

**INOUE KAZUO** 

# (54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

# (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition capable of giving good solvent and moisture resisting properties, and forming a cured film having sufficient abrasion and print resisting properties after photopolymerizing it by incorporating a prescribed inorg. solid matter to a partially saponified vinylacetate polymer having a photocross-linkable group and a hydrophobic polymer emulsion.

CONSTITUTION: The photosensitive resin composition is composed of an aqueous emulsion contg. the partially saponified vinylacetate polymer which has a styrbazolium group and 70W99mol% saponification degree, and the hydrophobic polymer emulsion. The aqueous emulsion contains 1W50wt% of water insoluble inorg, solid matter based on the solid component contained in the aqueous emulsion. Thus, the partially saponified vinylacetate polymer, which forms a continuous phase, is cross-linked and cured in the presence of the styrbazolium group as the photocross-linking group, and the emulsified ethylenic unsatd. compd. polymerizes, and binds with the hydrophobic polymer emulsion particles at an interface between the partially saponified vinylacetate polymer and the ethylenical unstd. emulsion particles, thereby forming a strong hardened film.

# ⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62-250440

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)10月31日

G 03 C 1/68 1/71 G 03 F 7/10 3 4 1

7267-2H 8205-2H

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

49発明の名称

感光性樹脂組成物

②特 願 昭61-95195

②出 願 昭61(1986)4月24日

⑫発 明 者 市 村

國宏

茨城県筑波郡谷田部町松代5-630-2

砂発 明 者 山 岡

和夫

船橋市本中山3-22-7 東京都墨田区横川5-3-10 村上スクリーン株式会社内

⑪出 顋 人 村上スクリーン株式会

東京都墨田区横川5丁目3番10号

社

70復代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 和 自

### 1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

# 2. 特許請求の範囲

1. スチルバゾリウム基を有するケン化度 70~99モル%の部分ケン化酢酸ピニル遺合体 と、疎水性頂合体エマルジョンとを含む水性エマ ルジョンからなる感光性樹脂組成物であって、水 性エマルジョンの固形分に対して1~50 重最% の水不溶性無機因形物を含有することを特徴とす る組成物。

3. 無機固形物が 0. 1~20μπの平均粒 怪を有する、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

# 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、印刷版(特にスクリーン印刷版) 製造用として優れた適性を有するエマルジョン型 感光性樹脂組成物に関する。

(従来技術およびその問題点)

印鋼版材料、フォトエッチングにおけるフォトレジストあるいは塗料や印刷インキのピヒクルとして各種の磁光性樹脂組成物が用いられている。特に、印刷版材料としての感光性樹脂組成物には 百磁度、高解像性、および水現像性などの基本的 要件に加えて、油性または水性のインキの適用下 に摩擦あるいは圧縮などの応力に絶える耐例性、 越材との密着性、および保存安定性なども要求される。

このような用途に用いられる感光性樹脂和成物に水性エマルジョン型感光性樹脂和成物があって、特に、スクリーン印刷版用として広く用いられている。例えば、ポリビニルアルコールおよびポリ
酢酸ビニルエマルジョンに光架橇剤としてジアゾ

母 脂 を 用 い た 感 光 性 樹 断 和 成 物 、 ス チ ル バ ソ 郎 酸 光 性 樹 断 和 成 物 、 ス チ ル バ リ 酢 酸 光 性 樹 断 和 成 物 で お れ り 酢 酸 和 化 な か な 性 樹 断 和 成 物 特 時 間 昭 名 〇 - 1 〇 2 4 5 号 公 報 参 照 マ ル ジ ョッケ な の な 分 子 お よ び マ グ ネ み な か ま た は 水 酸 化 物 で の な の 酸 化 物 、 炭 酸 昭 5 7 - 1 7 7 1 4 3 号 公 報 参 照 ) が あ る。

しかしながら、いずれの従来の組成物も、充分な耐水性および耐溶剤性がなく、また、耐摩託性および耐劇性が良好でなかった。

この発明は、上述した従来技術を背景にしてなされたものであり、その目的とするところは、良好な耐溶剤性、および耐水性を与え、かつ充分な耐摩耗性および耐剛性の硬化履を形成することである。(問題点を解決するための手段Ⅰ)

本発明者は、上述の目的に沿って試験・研究し

始別を配合した水性エマルジョンに所定の無機数 固形物を含有せしめることにより、光硬化後に良好な耐溶剤性の耐水性を与え、かつ充分な耐摩耗性および耐弱性の硬化膜を形成する感光性樹脂組成物が提供される。

この発明の特徴の一つは、スチルバゾリウム基 付加ポリマーと無機質固形物との組み合せである。 上述の強化の硬化膜の形成および耐溶剤性の寄与 た結果、スチルバソリウム基付加ポリビニルアルコールを含む水性エマルジョンに所定型の水不溶性無機因形物を添加すると、ほ外にもこの発明の目的違成に有効であることを見出し、この発明を完成するに到った。

(作用および発明の効果)

この発明によれば、光架橋性基(スチルバソリウム基)を有する部分ケン化酢酸ビニル重合体および疎水性重合体エマルジョンに、好ましくは、 光重合性エチレン性不飽和化合物および光度合同

上記の作用および反応機構は、この発明のより 良い理解のためであり、この発明の範囲を限定す るものではない。 (問題点を解決するための手段Ⅱ)

# 発明の具体的説明

以下、この発明をより具体的に説明する。

## 部分ケン化酢酸ビニル重合体

この発明の感光性樹脂組成物の第一の成分は、 スチルパソリウム挺を有するケン化度70~99 モル%の部分ケン化酢酸ビニル重合体からなる。 ここで「酢酸ピニル重合体」は酢酸ピニルのホモ 重合体および共重合体のいずれを意味する。具体 的には、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルとこれと共 重合可能な単量体(共単遺体)との共重合体、ケ ン化ポリ酢酸ピニルのホルマール化またはプチラ ール化等の低級(C1~Cヵ)アセタール化物お よび D - ベンズアルデヒドスルホン酸、β - プチ ルアルデヒドスルホン酸、Ο - ペンスアルデヒド スルホン酸、2.4-ペンズアルデヒドジスルホ ン酸等によるアセタール化物を含み、かつこれら の側鎖誘導体を包含するものとする。そして、 「ケン化度70~99モル%」とは、この酢酸ビ ニル亟合体が酢酸ピニルのホモ垂合体であるとき、

ピニルアルコール部分の含量が70~99モル%

上述のように部分ケン化酢酸ビニル項合体のケン化度は、70~90モル%である。これは、水現像可能でかつ光硬化後に耐溶剤性および耐水性に優れた硬化膜を得ることのできる組成物を与えるためである。また周様の理由でその斑合体の項合度は、300~300の範囲であることが認

ましい。

この発明において用いられる酢酸ビニル重合体 は下記一般式 ( I ) で表わされるスチルパゾリウ ム基を有するものである。

但し、上記式中、R1は水素原子、アルキル基、またはアラルキル基を示し、これらはヒドロキシル基、カルバモイル基、エーテル結合、不飽和結合を含んでも良く、R2は水素原子または低級アルキル基を示す。X はハロゲンイオン、リリカエンスルホン酸イオンまたは1、1、1のは1~6の整数を示す。上記のようなスチルバソリウム基を有する部分ケン化酢酸ビニル重合いいり、リウム基を有する部分ケン化酢酸ビニル重合いがよびその製造法は低に知られている(特開的55-23163号、同55-62905号、

同55-62405号各公報)。

この発明で用いることのできる酢酸ビニル组合体では、スチルパゾリウム雄の導入率は、酢酸ビニルケン化物単位あたり 0 . 3 ~ 2 0 モル%の割合が好ましく、特に 0 . 5 ~ 1 0 モル%の割合が好ましい。 導入率が 0 . 3 モル%未満では、 所望の光架構性を有する重合体が 45 られず、 一方 2 0 モル%を超えて導入すると、水溶性が若しく低下する。

# 光活性不飽和化合物

この発明の組成物の任意成分として用いられる 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物(以下、「光活性不飽和化合物」と総称するとしては、アクリロイル基、メタクロイル基、アクリルアミド基、メタクロイル基、アクリルアミド基、メタクロイル基、アクリルアミド基などの光活性なエチレン性不飽和などの形に不溶性あるいは、耐溶性の良い硬化膜を与えるので好ましい。光活性不 飽和化合物には、通常、モノマーと称される低分子化合物に加えて、分子量が10,000以下であるような光活性なプレポリマーないしはオリゴマーも含まれる。

このような光活性不飽和化合物の例としては、 ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、 ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレー ト、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリ レート、トリメチロールエタントリ (メタ)アク リレート、ジプロムネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、2.3 - ジプロモプロピ ル (メタ) アクリレート、トリアリルイソシアヌ レート、メトキシェチルピニルエーテル、第三プ チルピニルエーテル、ラウリル(メタ)アクリレ ート、メトキシエチレングリコール(メタ)アク リレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレ -ト、イソデシル(メタ)アクリレート、ステア リル(メタ)アクリレート、ペンジル(メタ)ア クリレート、ヘキシルジグリコール(メタ)アク リレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリ

アクリレート、エチレングリコールジグリシジ ルェーテル (メタ) アクリレート、2~エチル~ ヘキシルグリシジルエーテル(メタ)アクリレー ト、フェニルグリシジルェーテル(メタ)アクリ レート、2-メチルオクチルグリシジルエーテル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン ポリグリシジルエーテルポリ (メタ)アクリレー ト、テレフタル酸ジグリシジルエーテル(メタ) アクリレート、トリレンジィソシアネートと2 -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとの反 **応生成物、フェニルイソシアヌレートと2-ヒ** ドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応 生成物など、あるいはマレイン酸グリコールエ ステルなどのエチレン性不飽和悲をもつ分子が 10.000以下の不飽和ポリエステル、が挙げ られる。上記において、「(メタ)アクリレート」 はアクリレートおよびメタクリレートのいずれを も意味するものとする。

レート、ジ - ヘキサエチレングリコールジ(メタ)

これら光活性不飽和化合物は、単独であるいは

2種以上併用して、ケン化館合体と疎水性園合体 エマルジョンとの固形分との合計園 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 1 0 0 0 重量部、好ましくは 2 0 ~ 5 0 0 重量部の範囲で使用される。上配の下限未 満では硬化膜の耐水性が充分でなく、また上限を 超えると皮膜に不飽和化合物の分離析出が生じる おそれがあるからである。

# 光组合開始剂

この発明の感光性樹脂組成物は、任意成分として光道合間始剤を含む。

光组合開始剤としては、上記したような光話性不飽和化合物の光型合に用いることができるのを、この発明の目的に反しない限り、使用エーテレができる。例えば、ペンゾイルアルキルエーテル、ミヒラーズケトン、ジーセーブチルパーカー・サイド、トリプロモアセトフェノン、あるいい誘導体など、光照射下にラジカルを発生し易い物質が用いられる。これら光型合顔始剤は、光話性

不飽和化合物 1 0 0 部に対して 0 . 1 ~ 1 5 重過 郡、特に 0 . 3 ~ 1 0 重量部の範囲で使用することが好ましい。

この発明の感光性樹脂組成物に、一成分として、

# 疎水性重合体エマルジョン

この発明において疎水性重合体エマルジョンは、

# 特開昭62-250440(5)

部分ケン化計酸ビニル塩合体100塩 母部に対して、そのエマルジョンの固形分として20~4000 単品部、好ましくは、40~2000 選回部の割合で含有する。ここで、そのエマルジョンの含量が下限未満では、耐水性および解像性が充分に与えられず、また、上限を超えると未硬化部分の水洗い出し現象が困難となるからである。無機質固形物

この発明の感光性樹脂和成物は、必須成分として無機質固形物を含有する。この固形物は、水に実質的に不溶であるものが好ましい。

この発明において単独もしくは併用して使用することのできる無機質固形物として、例えば、アルミニウム、亜鉛、組、青銅および鉛などの金融:アルミナ、酸化ペリリウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ジルコニア、および酸化チタンなどの企成酸化物、アスペスト、カオリンクレイ、ロウ石クレイなどのケイ酸塩:ガラス:ケイソウ土、石英粉、ケイ砂などのシリカ:カーポンプラック、カスミ石、クリオライト(人口米品

の解像性が劣化して実用に供しえないからである。

この発明において無機質固形物は、水性エマルジョンの固形分に対して1~60重量%、好ましくは1~50重量%の範囲で用いることができる。これは、上記の下限未満では硬化膜の強度が十分でなくなり、上記の上限以上では硬化膜が脆くなってその膜の割れ、剥離といった不都合が発生するからである。

# その他の成分

本発明の感光性樹脂組成物は、上記した成分の他に、この種の感光性樹脂組成物に通常含まれる 添加剤を任意に含有することができる。

このような任意添加剤としては、たとえば、ケン化重合体100部に対して0.5部以下の乳化安定剤(近常のエマルジョン系感光性切断 根 放 切では1部程度であるから、それに比較してかなり少い 引である)、光活性不飽和化合物の溶解の均砂に対して30部以下の有機溶剤、さらには、染料、質料等の着色剤、消泡剤等が挙げられる。

この発明において組成物に配合される無機質固形物の形態には、例えば繊維状、チョップ状、フレーク状、粒状、球状、中空球状、粉末状、板状などがあり、通常、板状もしくはフレーク状が用いられる。

この発明において用いる無機質固形物の寸弦では、例えば 0 . 0 5 ~ 4 0 µ m の平均粒径、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 µ m の平均粒径を持つものである。これは、上記下限未満では粒子相互間の凝集作用が大きくなって、組成物中への分散性が悪化し、またその為に粗粒化して硬化膜表面が流れるからである。他方、上記の上限以上では組成物

## 組成物の利用

木発明の感光性樹脂組成物の一つの好ましい利用想様は、スクリーン版用感光材料としての使用である。この場合は、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン等の合成樹脂またはこれら樹脂へのニッケル等の金属蒸着加工物あるいはステンレス等からなるスクリーンメッシュ上に、木発明の組

成物の塗布および乾燥を繰り返して、厚さ40~ 400 mのスクリーン版を得ればよい。

### (実施例)

この発明を、以下の例示によって具体的に説明する。

1 mの距離より60秒間露光した。現像は版を水に3分間投資し、未露光部を溶出させ、さらに水を6kg/alの水圧でスプレーガンにより30cmの距離より吹き付けて直線部の残存感光線を完全に除去した。

ついで現像済みの版を1時間自然乾燥してプリント基板用の版を作成した。この版は耐水、耐溶剤性に優れていて、通常のジアゾ系の版と比較して水及び有機溶剤への24時間设済ののちの説詞度が20~50%少なかった。

この版を使用してガラスエポキシ・網積圏板にエッチングレジストインキ(山栄化学翻製、「SER-400 CHAH」)で 5 0 0 0 板の印刷を行なったところ画像の破損はなく終始印刷再現性の変化のない印刷が得られた。

### **M** 2

重合度 1 7 0 0 およびケン化度 8 8 モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル(日本合成化学製、「GH-1 7」)にアセタール化反応によりN-メチルア- (P-ホルミルスチリル)ビリジニウ

### 图 1

値合度1700およびケン化度88モル%の部 分ケン化ポリ酢酸ビニル (日本合成化学製、「G H-17」) にアセタール化反応によりN-メチ ル·ァ·(P·ホルミルスチリル)ピリジニウム P-トルエンスルホン酸塩1、3モル%を付加さ せて得たスチルパソリウム付加ポリマー10%水 招後125gに、ポリ酢酸ピニルエマルジョン (ヘキスト合成製、「モビニールHA‐10」、 図形分50%)60gおよび平均粒径2μmのタ ルク15gを添加、混合して感光液を調製した。 この溶液をアルミニウム枠に張られた225メッ シュのモノフィラメントポリエステルスクリーン にパケットを用いて塗布した。塗布ならびに40 での温風乾燥を4回繰り返して、厚さ90μm (スクリーンの厚さを含む)の感光性反対膜を得 t.

このスクリーン版の感光膜に100μmの相線を有するプリント配触用のポジフィルムを真空密替し、4kWの超高圧水銀灯(オーク製作所)で

ムP・トルエンスルホン酸塩1、3 モル%を付加させて得たスチルパゾリウム付加ポリマー 1 0 %水溶液 1 2 5 gに、ベンジルジメチルケタール(「Irgacure 651」(Ciba Geigy社製)) 1 gを溶解したトリメチロールエタン・トリアクリレート 2 0 gを撹拌しながら乳化させ、ポリ酢酸ビニルエマルジョン(ヘキスト合成製、「モビニールHA・1 0、因形分 5 0 %) 6 0 g および 平均粒径 2 μmのカオリンクレイ 1 5 gを添加混合して感光液を作成した。

この 感光被を例 1 と同様の手法で 3 0 0 メッシュスクリーンに 独布 し 6 5 μm (スクリーンの厚さ含む)の 感光性 皮膜を得た。

このスクリーン版の感光機に80μmの細線を有するプリント配線用のポジフィルムを真空密着し4kWの超高圧水銀灯油(オーク製作所)で1mの距離より45秒固露光した。後は例1と同様にして版を作成した。

この版は耐水、耐溶剤性に優れていて通常のジ アゾ系の版と比較して水及び有機溶剤への 2 4 時 間浸透ののちの脱潤度が20~50%少なかった。この版を使用してガラスエポキン・崩積層板にエッチングレジストインキ(山栄化学機製「SER-400 CHAN」)で5000板の印刷を行なったところ画像の破損はなく終始印刷再現性の変化のない印刷が得られた。

# <u>M3</u>

例2で作成した感光液を用いて直間法の常法にではした感光液を用いて方、75μmの厚って製版を行なった。すなわち、75μmの厚いでのポリエステルム上にワイルを過れて、20μmの影光で、20μmの影光で、20μmの影光で、20μmの影光で、20μmの影とで、20μmの影とで、20μmの上になった。20μmの上になった。20μmのになるで、20μmの上になった。20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をでは、20μmの影響をできる。20μmの影響を対しては、20μmの影響を対している。20μmの影響を対しては、20μmの影響を対しては、20μmの影響を対しては、20μmの影響を対している。20μmの影響を対しては、20μmの影響を対している。20μmの影響を対している。20μmの影響を表現している。20μmの影響を表現では、20μmの影響を表現である。20μmの影響を表現では、20μmのの影響を表現では、20μmの影響を表現では、20μmの影響を表現では、20μmの影響を表現では、20μmの影響を表現では、20μm

この版を40℃の温風で乾燥し、ポリエステル

フィルムを剥離して、厚さ 8 5 μm (スクリーンの pp さ 含む) の 感光性 皮膜を 符 た。

この版を用いて例1と同様にして製版および印刷を行なった結果、この版はמ光時間60秒で80μmの細線を解像し、5000枚の印刷にも版の異常はなかった。

出願人代理人 佐 膝 一 超